

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 8月 7日

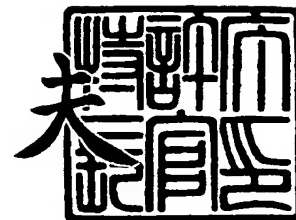
出願番号  
Application Number: 特願2003-288481  
[ST. 10/C]: [JP 2003-288481]

出願人  
Applicant(s): 住友金属鉱山株式会社

2003年10月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3082836

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-315  
【提出日】 平成15年 8月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B22F 9/28  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜  
    研究所  
    【氏名】 服部 靖匡  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜  
    研究所  
    【氏名】 紀井 伸之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜  
    研究所  
    【氏名】 金坂 淳  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183303  
    【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社  
    【代表者】 福島 孝一  
【代理人】  
    【識別番号】 100106596  
    【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目 9 番 7 号 東池袋織本ビル 6 階 河備  
    国際特許事務所  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河備 健二  
    【電話番号】 03(5979)7501  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-265851  
    【出願日】 平成14年 9月11日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 052490  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0014197

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

BET 径が  $3\ \mu\text{m}$  以下、真球状で、かつ結晶子サイズが  $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$  であることを特徴とする金属銅微粒子。

**【請求項 2】**

さらに、酸素含有量が  $0.3$  重量% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属銅微粒子。

**【請求項 3】**

導電ペースト用材料として使用されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属銅微粒子。

**【請求項 4】**

熔融状態の銅にアンモニアを含むガスを吹き当て請求項 1～3 のいずれかに記載の金属銅微粉末を製造する方法であって、熔融状態の銅の温度を  $1120^\circ\text{C}$  以上とすることを特徴とする金属銅微粒子の製造方法。

**【請求項 5】**

前記アンモニアを含むガスが、アンモニアガス単独、又はアンモニアガスと非酸化性ガスあるいは不活性ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項 4 に記載の金属銅微粒子の製造方法。

**【請求項 6】**

吹き当てるアンモニアガスの流量が、熔融状態の銅単位面積当たり少なくとも  $0.015$  リットル/ $\text{cm}^2 \cdot \text{分}$  であることを特徴とする請求項 5 に記載の金属銅微粒子の製造方法。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】金属銅微粒子及びその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、金属銅微粒子及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、導電ペースト用材料として好適な、BET径が $3\mu\text{m}$ 以下で、大きな結晶子サイズを有する分散性の良い真球状の金属銅微粒子、及びそれを製造するための方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

回路形成用や積層コンデンサ用の導電ペーストに用いられる導電性金属粉末には、不純物が少ないことに加えて、粒子形状及び粒径が揃い、かつ凝集のない分散粒子であることなどが望まれている。また、それ以外に、ペースト中での分散性が良いことや、不均一な焼結を起こさないように結晶性が良好であることも要求される。

## 【0003】

すなわち、具体的には、近年、以下のような特性を有する金属粉が特に要求されている。

(1) BET法で測定した粒径（以下、「BET径」と略称する場合もある。）が $3\mu\text{m}$ 以下であること。

(2) 粒子形状が球状で、分散性が良好であること。

(3) 結晶子サイズが大きいために再酸化しにくいこと。

## 【0004】

ところで、金属微粒子を製造する方法として良く知られたものに、ガス噴霧法がある。ガス噴霧法は、熔融状態の金属をノズルなどから噴き出しアルゴンなどの不活性ガスで急冷する方法であるが、 $3\mu\text{m}$ 以下の均一な粒径の球状粒子を製造することが困難である。仮に $3\mu\text{m}$ 以下の球状粒子を得ようとする、得られた球状粒子を分級しなければならず、歩留まりが悪くコスト高となる。また銅粉等の卑金属球状粒子を得ようとする、噴霧時に酸化をうけて酸素品位の高いものしか得られないなどの問題がある。

## 【0005】

また、金属微粒子を製造する他の方法として、噴霧熱分解法も知られている。噴霧熱分解法は、1種又は2種以上の金属化合物を含む溶液またはこれらを分散させた懸濁液を噴霧して微細な液滴にし、その液滴を該金属化合物の分解温度より高い温度、望ましくは該金属の融点近傍又はそれ以上の高温で加熱し、金属化合物を熱分解することにより目的とする金属又は合金の粉末を析出させる方法である（例えば、特許文献1参照）。

## 【0006】

この方法によれば、高結晶性または単結晶で、高密度、高分散性の真球状金属粉末や合金粉末が得られる。また、この方法の場合、湿式還元法とは異なり固液分離の必要がないので製造が容易であるばかりでなく、純度に影響を及ぼすような添加剤や溶媒を使用しないので、不純物を含まない高純度の粉末が得られる利点がある。更に、粒径のコントロールが容易であり、また生成粒子の組成は基本的に溶液中の出発金属化合物の組成と一致するので、組成の制御が容易であるという利点もある。

しかしながら、この方法では、原料の金属化合物を含む液滴を熱分解させるため、溶媒等として用いる水や、アルコール、アセトン、エーテル等の有機溶媒も熱分解させることが必要となり、その結果、熱分解時のエネルギーコストが高くなるという問題がある。

## 【0007】

すなわち、このプロセスにおいては、加熱により溶媒が蒸発し、次いで凝縮した金属化合物粒子の熱分解が行われるため、溶媒を蒸発させるのに多大なエネルギーを要する。また、噴霧された液滴が相互に合着したり分裂したりすると、生成する粉末の粒度分布が大きくなる。このため、これを防止するための噴霧速度、キャリアガス中での液滴濃度、反応器中の滞留時間等の、反応条件を設定しなければならず、この条件設定が非常に難しい。その上、この方法で銅等の卑金属粉末を得ようとする場合は、熱分解を厳密にコントロ

ールされた還元性または弱還元性雰囲気で行う必要があり、困難である。加えて、溶媒として水を使用する場合は、水分の分解により発生する酸化性ガスのために銅等が酸化され、結晶性の良い粉末は得られない。

#### 【0008】

また、気相化学反応法で金属粒子を製造する方法も良く知られている。例えば、塩化第一銅蒸気と還元性ガスとを、700℃以上900℃未満の温度で反応させて銅微粒子を製造する方法がある（例えば、特許文献2参照）。

すなわち、この方法では、塩化第一銅を700～900℃で揮発させ、これを水素と反応させて結晶子サイズが大きく、酸化しにくい銅微粒子が得られる。

しかしながら、この方法の場合、銅微粒子の生成速度が700～900℃での塩化第一銅の蒸気圧に支配されるため、自ずと制限を受け、高い生成速度すなわち高製造能力が得られ難いという問題がある。加えて、気相からの析出反応で得られる粉末は、凝集しやすく、しかも粒子径の制御が困難である。

#### 【0009】

また、近年提案された製造法としては、酸化タングステンなどの金属化合物粉末をガス状還元剤と接触させて固気反応により還元する方法がある（例えば、特許文献3参照）。具体的には、還元すべき金属化合物粉末、ガス状還元媒体及びキャリアガスを、温度調節可能な反応室内に吹き込み反応させるに際して、金属化合物粉末を平均0.4～60秒間で所定の飛跡で反応帯を通過させ、少なくとも90%の完全度で化学的に還元するものである。

この方法の場合、反応自体が固体原料と還元ガスとの接触により起こるので、前述の気相法の場合と比べて反応面積が小さく、そのため、短時間で完全に金属にまで還元するのが難しいという問題がある。さらに、この方法では、反応容器としてサイクロンを使用し飛跡を長くして反応時間を長くしたり、あるいは固体原料を破裂させて微細化して反応面積を大きくしたりしても、完全に金属に還元することは難しい。従って、エレクトロニクス用に好適な、粒径の揃った球状の高結晶性粉末を得ることは困難と考えられる。

#### 【0010】

さらに、近年には、上記の製法のほかに、金属水酸化物、金属硝酸塩、有機金属化合物等の熱分解性金属化合物粉末の1種又は2種以上を、キャリアガスと一緒に反応容器に供給し、該金属化合物粉末を10g/l以下の濃度で気相中に分散させた状態のもとに、その分解温度以上で、かつ(T<sub>m</sub>-200)℃以下の温度（但し、T<sub>m</sub>=該金属の融点）で加熱する方法も提案されている（例えば、特許文献4参照）。

この方法は、卑金属であっても、原料として有機金属化合物を用いることにより、キャリアガスに依存することなく反応雰囲気を還元性として金属粒子を得るとするものである。

しかしながら、この方法は、得られる金属微粒子の粒度が原料粉末の粒度に比例するため、粒度の揃ったものを用いることが必要である。従って、予め粉碎機や分級機で粉碎、解砕または分級を行うことが必要になる。また、有機金属化合物を用いた場合には、有機化合物を完全に燃焼させることが必要となり、この分のエネルギーコストが高くなる。加えて、酸化物や窒化物や炭化物が生成しやすい。

#### 【0011】

以上述べたように、近年では、回路形成用や積層コンデンサ用等に用いられる導電性金属粉末の急激な需要に伴って、導電ペースト用材料として好適な金属微粒子が強く要請されているが、従来の卑金属微粒子、とりわけ銅微粒子には、これらの条件を全て満たすものではなく、BET径が3μm以下で、大きな結晶子サイズを有する分散性の良い真球状の金属銅微粒子の出現が切望されていた。

【特許文献1】特公昭63-31522号公報

【特許文献2】特開平02-57623号公報

【特許文献3】特表平11-503205号公報

【特許文献4】特開2002-20809号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

本発明は、こうした従来技術の状況、問題点に鑑みて成されたものであり、導電ペースト用材料として好適な、BET径が $3\mu\text{m}$ 以下で、大きな結晶子サイズを有する分散性の良い真球状の金属銅微粒子、及びそれを製造するための方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、BET径が $3\mu\text{m}$ 以下であって、しかも真球状でかつ特定の大きな結晶子サイズを有する金属銅微粒子を創出したところ、これらが従来のものに較べて導電ペースト用粉末として極めて優れていること、さらには、特定温度以上に保持した熔融状態の銅にアンモニアあるいはアンモニアを含むガスを吹き当てたところ、上記の優れた特性を有する金属銅微粒子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0014】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、BET径が $3\mu\text{m}$ 以下、真球状で、かつ結晶子サイズが $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であることを特徴とする金属銅微粒子が提供される。

## 【0015】

また、本発明の第2の発明によれば、さらに、酸素含有量が $0.3$ 重量%以下であることを特徴とする第1の発明に記載の金属銅微粒子が提供される。

## 【0016】

また、本発明の第3の発明によれば、導電ペースト用材料として使用されることを特徴とする第1または第2の発明に記載の金属銅微粒子が提供される。

## 【0017】

さらに、本発明の第4の発明によれば、熔融状態の銅にアンモニアを含むガスを吹き当て第1～第3の発明のいずれかに記載の金属銅微粉末を製造する方法であって、熔融状態の銅の温度を $1120^{\circ}\text{C}$ 以上とすることを特徴とする金属銅微粒子の製造方法が提供される。

## 【0018】

また、本発明の第5の発明によれば、前記アンモニアを含むガスが、アンモニアガス単独、又はアンモニアガスと非酸化性ガスあるいは不活性ガスとの混合ガスであることを特徴とする第4の発明に記載の金属銅微粒子の製造方法が提供される。

## 【0019】

また、本発明の第6の発明によれば、吹き当てるアンモニアガスの流量が、熔融状態の銅単位面積当たり少なくとも $0.015\text{リットル}/\text{cm}^2\cdot\text{分}$ であることを特徴とする第5の発明に記載の金属銅微粒子の製造方法が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明の金属銅微粒子は、BET径が $3\mu\text{m}$ 以下で、大きな結晶子サイズを有する分散性の良い真球状粒子であり、近年、特に回路形成用や積層コンデンサ用の導電ペーストに用いられる導電性金属粉末において要求されている特性を全て兼備しているので、導電ペースト用材料として極めて有用である。

また、本発明の金属銅微粒子の別の態様である、上記特性に加え、酸素含有量が $0.3$ 重量%以下である導電性金属粉末は、積層コンデンサ等特に酸化物の生成を嫌うもの向けに使用する場合に好適である。

## 【0021】

さらに、本発明の金属銅微粒子の製造方法は、熔融状態の銅にアンモニアを含むガスを吹き当てるときに、熔融状態の銅の温度を $1120^{\circ}\text{C}$ 以上に維持するものであって、信頼性や実用性が高く、しかも優れた特性を有する金属銅微粒子を高効率に製造することがで

きるので、その工業的価値は極めて大きい。また、その際、さらに、吹き当てるアンモニア量を熔融状態の銅単位面積当たり  $0.015$  リットル/ $\text{cm}^2 \cdot \text{分}$  以上にすると、本発明の金属銅微粒子が安定的に、かつ効率よく得られるので、その実用性はより一層高まる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下に、本発明の金属銅微粒子及びその製造方法について詳細に説明する。

#### 1. 金属銅微粒子

本発明の金属銅微粒子は、BET径が  $3\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $2\mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $1\mu\text{m}$  以下であって、しかも真球状であり、かつ結晶子サイズが  $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは単結晶であることを特徴とする。これらの特性は、前述したように、近年、特に回路形成用や積層コンデンサ用の導電ペーストに用いられる導電性金属粉末において要求されている基準値に合致する。

【0023】

本発明の金属銅微粒子の好ましい態様としては、上記特性に加えて、酸素含有量が  $0.3$  重量%以下、好ましくは  $0.2$  重量%以下、より好ましくは  $0.15$  重量%以下であるという特性を具備したものが挙げられる。酸素含有濃度が  $0.3$  重量%以下であるとする特性は、積層コンデンサ等特に酸化物の生成を嫌うもの向けに使用する場合に好適である。

【0024】

そして、本発明の金属銅微粒子は、従来のものに較べて導電ペーストとして極めて優れた特性を示し、特にこれまで斯界において兼備することが困難とされていた特性を全てを具備しているので、導電ペースト用材料として極めて有用である。

【0025】

#### 2. 金属銅微粒子の製造方法

本発明の金属銅微粒子は、熔融状態の銅にアンモニアを含むガスを吹き当て金属銅微粉末を製造する方法によって得られる。その製造方法の特徴とするところは、熔融状態の銅の温度を  $1120^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$  とする点にある。以下、その詳細について説明する。

【0026】

本発明の製造方法によれば、熔融金属の飽和蒸気圧から算出される最大蒸発速度（以下、「理論最大蒸発速度」と略称する場合もある。）をはるかに超える生成速度が得られる。これは、熔融銅にアンモニアガスを吹き付けるとアンモニアが熱分解して活性な原子状の水素あるいは窒素が発生し、これが銅と化合し、きわめて高い蒸発速度を実現することに起因するものと見られる。このような化合物は、非平衡物質であるので蒸発後ただちに分解し銅単体粒子を形成すると考えられる。

【0027】

すなわち、上記反応機構（メカニズム）からみて、本発明の金属銅微粒子を得るためには、活性ガスと銅との反応速度および反応量を規定する要因の制御が重要である。これらの要因としては、熔融銅の熔融温度のほかに、熔融銅表面へのアンモニアガスの供給速度、熔融表面積などが挙げられ、これらが重要な制御要因となる。

したがって、これらの要因を、工業的に実用できる範囲内で適切に制御することによって、生成金属銅微粒子の粒径分布を本発明のBET径  $3\mu\text{m}$  以下とするとともに、真球状でかつ結晶子サイズが  $0.1 \sim 10\mu\text{m}$  の微粒子とすることが可能である。

【0028】

図みに、これらの要因とBET径との関係を図（グラフ）を用いて説明すると、図1は、熔体温度（熔融状態の銅の温度）と、熔融状態の銅の表面（初期表面積  $50\text{cm}^2$ ）に吹き当てるアンモニアガス量を2リッター/分および3リッター/分としたときに得られた金属銅微粒子のBET径との関係を示したものであり、横軸は熔体温度、縦軸はBET径である。図1より明らかなように、熔融状態の銅の温度を  $1120^\circ\text{C}$  以上とすれば、B



E T径が $3\mu\text{m}$ 以下のものを得ることが可能であることが解る。

【0029】

また、本発明の製造方法においては、もう1つの重要な制御要因として吹き当てるアンモニアガスの流量がある。これは前述した熔融銅表面へのアンモニアガスの供給速度と熔融表面積とにより算出されるパラメータである。

この吹き当てるアンモニアガスの流量としては、特に限定されないが、目的の金属銅微粒子を安定的にかつ効率よく得るためには、熔融状態の銅単位面積当たり、少なくとも $0.015\text{リットル}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ 以上、好ましくは $0.03\text{リットル}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ 以上、より好ましくは $0.04\text{リットル}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ 以上であることが望ましい。

【0030】

本発明においては、アンモニアを含むガスは、アンモニアが存在さえすれば、特に限定されないが、生成した金属銅微粒子の酸化を防止しながら回収部へ運搬することが必要であるため、アンモニアガス単独、またはアンモニアガスと非酸化性ガスあるいは不活性ガスとの混合ガスを用いることが推奨される。

なお、混合ガスを用いる場合には、アンモニア濃度、流量、圧力等の具体的な製造条件は、厳密には用いる製造装置のタイプや諸元により左右されるため、用いる装置毎に予め求めておくことが望まれる。

【0031】

また、熔融状態の銅の原料としては、例えば、高純度銅、電気銅、粗銅等が用いられる。これらの代わりに銅合金を用いても支障はないが、合金成分によっては得られる金属銅微粒子に含まれることになり、導電性ペースト用として支障を来すことも考えられるので、その限りに於いて選定すべきである。

【実施例】

【0032】

次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0033】

(実施例1)

縦形に配置した石英管（内径 $70\text{mm}$ ）に高純度銅金属をいれたアルミナ製坩堝（内径 $50\text{mm}$ ）をいれ、内部を窒素ガスで置換した後、抵抗加熱式の電気炉で加熱し銅を溶解し、熔体温度を $1200^\circ\text{C}$ に維持した。ついで、熔融状態の銅表面の上方に設けたノズルから $3\text{リットル}/\text{分}$ （銅単位面積当たり $0.15\text{リットル}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ ）の流量でアンモニアガスを溶体表面に吹き付けた。生成した微粒子をフィルターで捕集した。

得た微粒子をX線回折で調べたところ、金属銅であることが確認できた。また、この微粒子を走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、微粒子は球状で、その粒径は $0.3\sim 7\mu\text{m}$ であった。また、BET法でBET径を求めたところ、 $2.9\mu\text{m}$ であった。また、FIBで加工した断面のSIM像から、微粒子はほとんどが単結晶であり、他は大きな単結晶に1~2個の小さな結晶が合わさった粒子であることがわかった。 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子はほぼ単結晶で、 $5\mu\text{m}$ 程度の粒子にも単結晶があり、結晶子サイズは $0.3\sim 5\mu\text{m}$ であることがわかった。つまり、実質上、ほぼ単結晶であると言えるものであることがわかった。

得られた金属銅微粒子の組成分析を行ったところ、酸素品位 $0.09\text{重量}\%$ 、炭素品位 $0.05\text{重量}\%$ と高純度銅であることがわかった。この金属銅微粒子を大気中に放置して酸素および炭素品位の経時変化を見たところ、7日間後でそれぞれ $0.14\text{重量}\%$ 、 $0.07\text{重量}\%$ とわずかに増加したのみで、安定であった。

なお、坩堝内の銅金属の減少量から算出した生成速度は $1.10\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$ 、金属銅微粒子の回収量から算出した生成速度は $0.81\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$ であり、理論最大蒸発速度 $0.36\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$ を大幅に上回った。

【0034】

(実施例2)

縦型に配置した石英管（内径 95 mm）に高純度銅金属をいれたアルミナ製坩堝（内径 75 mm）をいれ、内部を窒素ガスで置換したのち、抵抗加熱式の電気炉で加熱し銅を溶解し、熔体温度を 1230℃に維持した。ついで、熔融状態の銅表面の上方に設けたノズルから 9 リットル／分（銅単位面積当たり 0.20 リットル／ $\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ ）の流量でアンモニアガスを溶体表面に吹き付けた。生成した粉末をフィルターで捕集した。

得られた金属銅微粒子の粒径は 0.2～4  $\mu\text{m}$ 、BET 径は 1.8  $\mu\text{m}$  であつた。4  $\mu\text{m}$  程度の粒子にも単結晶があり、結晶子サイズは 0.3～4  $\mu\text{m}$  であつた。つまり、実施例 1 の場合と同様に、実質上、ほぼ単結晶であると言えるものであつた。

また、酸素品位は 0.2 重量%であつた。実施例 1 の場合と比べて、アンモニア流量の増加によって粒径の小さい球状金属銅微粒子が得られたことがわかる。

なお、坩堝内の銅金属の減少量から算出した生成速度は 7.4  $\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$ 、回収した金属銅微粒子量から算出した生成速度は 6.3  $\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$  であり、理論最大蒸発速度 0.36  $\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$  を大きく上回った。

#### 【0035】

（実施例 3）

熔融状態の銅の温度（熔体温度）を 1160℃とした以外は、実施例 2 と同様として金属銅微粒子を得た。得られた銅金属微粒子の粒径は 0.2～4  $\mu\text{m}$  で、BET 径は 2.1  $\mu\text{m}$  とやや大きくなった。4  $\mu\text{m}$  程度の粒子にも単結晶があり、結晶子サイズは 0.3～4  $\mu\text{m}$  であつた。つまり、実施例 1 の場合と同様に、実質上、ほぼ単結晶であると言える。また、酸素品位は 0.2 重量%であつた。

なお、坩堝内の銅金属の減少量から算出した生成速度は 3.6  $\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$ 、回収した金属銅微粒子量は 3.3  $\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$  であり、理論最大蒸発速度 0.36  $\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$  を大きく上回ったが、実施例 2 の場合の生成速度の半分程度であつた。

#### 【0036】

（実施例 4）

縦型に配置した石英管（内径 95 mm）に高純度銅金属をいれたアルミナ製の坩堝（内径 80 mm）をいれ、内部を窒素ガスで置換したのち、抵抗加熱式の電気炉で加熱し銅を溶解し、熔体温度を 1230℃に維持した。ついで、熔融状態の銅表面の上方に設けたノズルから 3 リットル／分のアンモニアガス（銅単位面積当たり 0.06 リットル／ $\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ ）と 3 リットル／分の窒素ガスからなる混合ガスを吹き付けた。生成した微粒子をフィルターで捕集した。

得られた銅金属微粒子の粒径は 0.2～4  $\mu\text{m}$  で、BET 径は 2.3  $\mu\text{m}$  であつた。4  $\mu\text{m}$  程度の粒子にも単結晶があり、結晶子サイズは 0.3～4  $\mu\text{m}$  であつた。つまり、実施例 1 の場合と同様に、実質上、ほぼ単結晶であると言えるものであつた。また、酸素品位は 0.2 重量%であつた。

なお、坩堝内の銅金属の減少量から算出した生成速度は 2.7  $\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$ 、回収した銅微粒子量から算出した生成速度は 2.5  $\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$  であり、理論最大蒸発速度 0.36  $\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$  を大きく上回った。

#### 【0037】

（実施例 5）

横型に配置した石英管（内径 250 mm）に高純度銅金属をいれたアルミナ製の坩堝（230 mm×150 mm）を 3 個いれ、内部を窒素ガスで置換したのち、抵抗加熱式の電気炉で加熱し銅を溶解し、熔体温度を 1300℃に維持した。ついで、熔融状態の銅表面の上方に設けたノズルから 45 リットル／分のアンモニアガス（銅単位面積当たり 0.043 リットル／ $\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ ）を吹き付けた。生成した微粒子をフィルターで捕集した。

得られた銅金属微粒子の粒径は 0.1～4  $\mu\text{m}$  で、BET 径は 0.9  $\mu\text{m}$  であつた。結晶子サイズは 0.1～4  $\mu\text{m}$  であつた。また、酸素品位は 0.24 重量%であつた。

#### 【0038】

（実施例 6）

熔融状態の銅体表面に吹き付けるアンモニアガスの流量を 30 リットル／分（銅単位面

積当たり  $0.029$  リッター/ $\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ ) とした以外は、実施例 5 と同様として金属銅微粒子を得た。得られた銅金属微粒子の粒径は  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  で、BET 径は  $1.2 \mu\text{m}$  となった。結晶子サイズは  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  であった。また、酸素品位は  $0.3$  重量%であった。

なお、坩堝内の銅金属の減少量から算出した生成速度は  $3.4 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$ 、回収した金属銅微粒子量から算出した生成速度は  $1.61 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$  となっていた。

#### 【0039】

(実施例 7)

熔融状態の銅体表面に吹き付けるアンモニアガスの流量を  $16$  リットル/分 (銅単位面積当たり  $0.015$  リッター/ $\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ ) とした以外は、実施例 5 と同様として金属銅微粒子を得た。得られた銅金属微粒子の粒径は  $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$  で、BET 径は  $1.1 \mu\text{m}$  となった。結晶子サイズは  $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$  であった。また、酸素品位は  $0.3$  重量%であった。

なお、坩堝内の銅金属の減少量から算出した生成速度は  $2.0 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$ 、回収した金属銅微粒子量から算出した生成速度は  $1.0 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$  となっていた。

#### 【0040】

(比較例 1)

熔融状態の銅の温度 (熔体温度) を  $1100^\circ\text{C}$  とした以外は、実施例 2 と同様として金属銅微粒子を得た。得られた銅金属微粒子の粒径は  $0.3 \sim 7 \mu\text{m}$  で、BET 径は  $4.1 \mu\text{m}$  となった。また、結晶子サイズは  $0.3 \sim 7 \mu\text{m}$  であった。また、酸素品位は  $0.15$  重量%であった。

なお、坩堝内の銅金属の減少量から算出した生成速度は  $5.4 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$ 、回収した金属銅微粒子量から算出した生成速度は  $4.6 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$  となっていた。

#### 【0041】

(比較例 2)

熔融状態の銅体表面に吹き付けるアンモニアガスの流量を  $10$  リットル/分 (銅単位面積当たり  $0.010$  リッター/ $\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ ) とした以外は、実施例 5 と同様として金属銅微粒子を得た。得られた銅金属微粒子の粒径は  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  で、BET 径は  $3.5 \mu\text{m}$  となった。また、結晶子サイズは  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  であった。また、酸素品位は  $0.20$  重量%であった。

なお、坩堝内の銅金属の減少量から算出した生成速度は  $0.8 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$ 、回収した金属銅微粒子量から算出した生成速度は  $0.5 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$  となっていた。すなわち、生成速度は、実施例 5～7 の場合に較べて著しく減少することがわかった。

#### 【0042】

(比較例 3)

熔融状態の銅体表面に吹き付けるアンモニアガスの流量を  $15$  リットル/分 (銅単位面積当たり  $0.012$  リッター/ $\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ ) とした以外は、実施例 5 と同様として金属銅微粒子を得た。得られた銅金属微粒子の粒径は  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  で、BET 径は  $3.2 \mu\text{m}$  となった。また、酸素品位は  $0.3$  重量%であった。

なお、坩堝内の銅金属の減少量から算出した生成速度は  $1.0 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$ 、回収した金属銅微粒子量から算出した生成速度は  $0.8 \text{ g/s} \cdot \text{m}^2$  となっていた。すなわち、生成速度は、実施例 5～7 の場合に較べて著しく減少することがわかった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0043】

以上により、本発明の金属銅微粒子は、BET 径が  $3 \mu\text{m}$  以下で、大きな結晶子サイズを有する分散性の良い真球状粒子であり、近年、特に回路形成用や積層コンデンサ用の導電ペーストに用いられる導電性金属粉末において要求されている特性を全て兼備しているので、導電ペースト用材料として極めて有用である。

また、本発明の金属銅微粒子の別の態様である、上記特性に加え、酸素含有量が  $0.3$  重量%以下である導電性金属粉末は、積層コンデンサ等特に酸化物の生成を嫌うもの向け

に使用する場合に好適である。

【0044】

さらに、本発明の金属銅微粒子の製造方法は、熔融状態の銅にアンモニアを含むガスを吹き当てるときに、熔融状態の銅の温度を  $1120^{\circ}\text{C}$  以上に維持するものであって、信頼性や実用性が高く、しかも優れた特性を有する金属銅微粒子を高効率に製造することができるので、その工業的価値は極めて大きい。また、その際、さらに、吹き当てるアンモニア量を熔融状態の銅単位面積当たり  $0.015 \text{ リッター} / \text{cm}^2 \cdot \text{分}$  以上にすると、本発明の金属銅微粒子が安定的に、かつ効率よく得られるので、その実用性はより一層高まる。

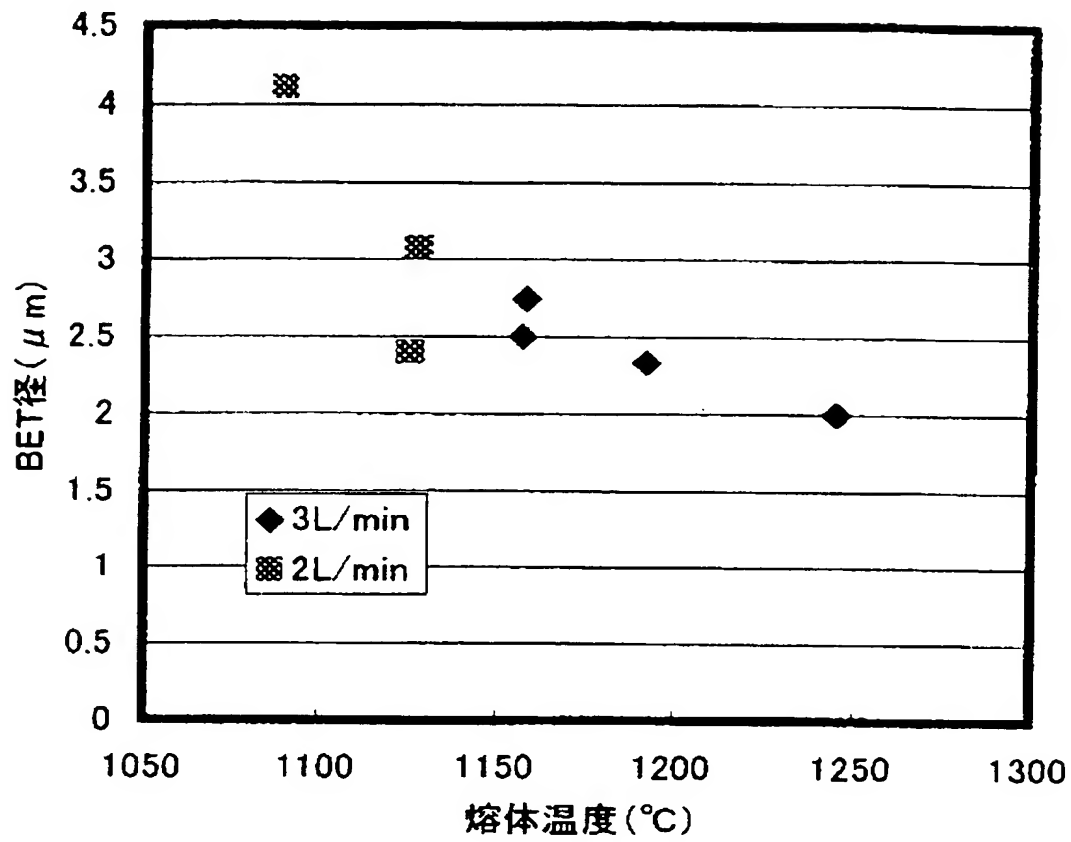
【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】 熔体温度（熔融状態の銅の温度）と、熔融状態の銅の表面（初期表面積  $50 \text{ cm}^2$ ）に吹き当てるアンモニアガス量を  $2 \text{ リッター} / \text{分}$  および  $3 \text{ リッター} / \text{分}$  としたときに得られた金属銅微粒子の B E T 径との関係を示したものである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電ペースト用材料として好適な、BET径が $3\mu\text{m}$ 以下で、大きな結晶子サイズを有する分散性の良い真球状の金属銅微粒子の提供と、その製造方法の提供とを課題とする。

【解決手段】 BET径が $3\mu\text{m}$ 以下、真球状で、かつ結晶子サイズが $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であることを特徴とする金属銅微粒子、或いはさらに、酸素含有量が $0.3$ 重量%以下であることを特徴とする金属銅微粒子を創出することによって達成される。

また、これら金属銅微粒子は、熔融状態の銅の温度を $11200^{\circ}\text{C}$ 以上とし、これにアンモニアを含むガスを吹き当てることによって安定的かつ効率よく製造される。さらに、吹き当てるアンモニア量を熔融状態の銅単位面積当たり $0.015$ リッター/ $\text{cm}^2\cdot\text{分}$ 以上にすると、より一層安定的にかつ効率よく製造できる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 8 8 4 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 3 0 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号

氏 名

住友金属鉱山株式会社